

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228707

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C08J 3/20
C08K 5/09
C08K 5/52
C08L 23/12
C08L 27/18

(21)Application number : 10-228552

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 30.07.1998

(72)Inventor : REDDY BAIREDDY RAGHAVA
KIM SEHYUN
SHAMSHOUM EDWAR S

(30)Priority

Priority number : 97 910974 Priority date : 07.08.1997 Priority country : US

(54) IMPROVEMENT OF CRYSTALLIZATION RATE AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURE TO GIVE SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE SPP WITH IMPROVED TC, AND PRODUCT THEREFROM, AND INCREASE OF CELL II STRUCTURE CONTENT IN SPP TO INCREASE QUANTITY OF CELL II STRUCTURE CONTAINED IN SPP, AND PRODUCT THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of improving crystallization rate and crystallization temperature to give a syndiotactic polypropylene, sPP, with improved T_c, and a product therefrom, and a method of increasing a cell II structure content in the sPP to increase the quantity of the cell II structure contained in the sPP, and a product therefrom.

SOLUTION: In this method, crystallization rate and crystalline temperature of a syndiotactic polypropylene is raised by adding at least one selected from among a polytetrafluoroethylene, 2,2-methylene-bis-(4,6,di-t-butylphenyl)sodium phosphate, pimelic acid, and calcium pimelate to the syndiotactic polypropylene. A composition is obtained using this method and a product is manufactured therefrom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

·

·

·

·

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228707

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	P I
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20 C E S Z
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09
5/52		5/52
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12
27/18		27/18
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 11 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-228552

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月30日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 1 0 9 7 4

(32) 優先日 1997年8月7日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 391024559

ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

FINA TECHNOLOGY, INCORPORATED

アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボックス410

(72) 発明者 ベアレツデイ・ラガバ・レッデイ

アメリカ合衆国オクラホマ州73013エドモンド・ノースウエストワンハンドレッドフイフティエイズストリート609

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シンジオタクティックポリプロピレンs P Pが向上したT cを持つように結晶化速度と結晶化温度を向上させる方法、それから作られた製品、s P Pを含むセル I I 型構造物の量が増えるよう

(57) 【要約】

【課題】 シンジオタクティックポリプロピレンs P Pが向上したT cを持つように結晶化速度と結晶化温度を向上させる方法、それから作られた製品、s P Pを含むセル I I 型構造物の量が増えるようにs P P中のセル I I 型構造含有量を高くする方法、それから作られた製品。

【解決手段】 シンジオタクティックポリプロピレンにポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-tert-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ヒメリン酸およびヒメリン酸カルシウムの少なくとも1つを添加することでシンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度および結晶化温度を高める方法、そしてそれを用いた組成物およびそれから作られる製品。

(2)

特開平11-228707

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シンジオタクティックポリプロピレンを処理する方法であって、シンジオタクティックポリプロピレンをポリテトラフルオロエチレン、2，2-メチレン-ビス（4，6，ジ-tert-ブチルフェニル）燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1種の添加剤に接触させる段階を含む方法。

【請求項2】 ポリテトラフルオロエチレン、2，2-メチレン-ビス（4，6，ジ-tert-ブチルフェニル）燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1種の添加剤とシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物。

【請求項3】 約50℃から約120℃の範囲の結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物。

【請求項4】 セルI型構造のポリプロピレンをセルII型構造のシンジオタクティックポリプロピレンとセルIII型構造のシンジオタクティックポリプロピレンの全体重量を基準にして約20から約100重量パーセントの範囲で含むシンジオタクティックポリプロピレン組成物。

【請求項5】 製品の成形を行う方法であって、

(a) ポリテトラフルオロエチレン、2，2-メチレン-ビス（4，6，ジ-tert-ブチルフェニル）燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1つを含む添加剤とシンジオタクティックポリプロピレンを含有する混合物を該シンジオタクティックポリプロピレンの熔融温度以上の温度に加熱することで熔融混合物を生じさせ、

(b) この熔融混合物を所望形状に成形し、そして

(c) この所望形状物を該シンジオタクティックポリプロピレンの熔融温度より低い温度に冷却する、段階を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は、シンジオタクティック（syndiotactic）ポリプロピレンを処理する方法、処理したシンジオタクティックポリプロピレン、およびそれから作られる製品に関する。別の面において、本発明は、結晶化速度および結晶化温度が高くなるようにシンジオタクティックポリプロピレンを処理する方法、向上した結晶化速度および結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレン組成物、そしてそれから作られた製品に関する。更に別の面において、本発明は、シンジオタクティックポリプロピレンが有するセルII型（cell II）（低融点形態）構造の含有量を高める方法、セルII型（低融点形態）構造の含有量が高くなったシンジオタクティックポリプロピレン組成物、そしてそれから作られる製品に関する。

【0002】

【関連技術の説明】 ポリプロピレンは数種の形態で存在することが長年に渡って知られている。イソタクティックポリプロピレン（iPP）は、一般に、連続するモノマー単位の第三炭素原子に結合しているメチル基がポリマー鎖を通る仮想面に関して同じ側に存在するとして説明され得る一方、シンジオタクティックポリプロピレン（sPP）は、一般に、結合しているメチル基がポリマー鎖の交互側に存在するとして記述可能である。

【0003】 より具体的には、イソタクティック構造は、典型的に、連続するモノマー単位の第三炭素原子に結合しているメチル基がポリマーの主要鎖を通る仮想面に関して同じ側に存在するとして、例えばメチル基が全部上記面の上方または全部下方に存在するとして説明される。フィッシャー投影式を用いると、イソタクティックポリプロピレンの立体化学配列は下記の如く描写される：

【0004】

【化1】



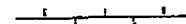
【0005】 この構造を記述する別の方法はNMR分光法を用いることによる方法である。イソタクティックペンタド（isotactic pentad）に関するBoveyのNMR命名法は、... mmm...。

【ここで、各「m」は、該平面に関して同じ側に位置する「メソ」ダイヤド（dyad）または連続メチル基を表す】である。本技術分野で知られるように、鎖の構造に何らかの偏りまたは反転が起こると、ポリマーのイソタクティック度および結晶度が低下する。

【0006】 シンジオタクティックポリマー類は、イソタクティック構造とは対照的に、連続するモノマー単位の第三炭素原子に結合しているメチル基がその鎖内でポリマー面に関して交互側に存在するポリマー類である。フィッシャー投影式を用いると、シンジオタクティックポリマーの構造は下記の如く表示される：

【0007】

【化2】



【0008】 NMR命名法の場合、このペンタドは... rrrr...。【ここで、各「r」は「ラセミ型」ダイヤドを表す、即ち連続するメチル基が該平面に関して交互側に位置することを表す】として記述される。鎖内のrダイヤドのパーセントによってポリマーのシンジオタクティック度が決定される。シンジオタクティックポリマー類は結晶性であり、そしてイソタクティックポリマー類と同様にキシレンに不溶である。このような結晶度により、シンジオタクティックポリマーおよびイソタクティックポリマー類は両方ともアタクティックポリマー（これはキシレンに可溶である）から区別される。アタクティックポリマーは、ポリマー鎖内の繰り

(3)

特開平11-228707

3

4

返し単位の構造に関して規則的な配列を示さず、本質的にワックス状の生成物を形成する。

【0009】シンジオタクティックポリプロピレンが他のある種の半結晶性ポリオレフィン、例えばイソタクティックポリプロピレンなどよりも極めて有利な点のいくつかは、透明さ、じん性および弾性である。

【0010】しかしながら、シンジオタクティックポリプロピレンでは、結晶化速度が遅くかつ結晶化温度が低いことに関連した問題が原因で、劣化に対して安定化した形態または未安定化形態のいずれにおいても、その可能性を充分に実現するのは不可能である。

【0011】商業的に製造されているイソタクティックポリプロピレンの結晶化熱は1グラム当たり約100ジュールである一方、ラセミ型ペンタドを約70パーセント以上含むシンジオタクティックポリプロピレンの結晶化熱は1グラム当たり約30から約50ジュールのみである。このように、sPPが保持する結晶度はiPPのそれよりも低い。sPPの結晶化速度はiPPのそれよりも有意に遅い。sPPは、連続運転中のペレット化段階後でも結晶化し続ける。また結晶化温度(T_c)も低いことから、射出成形品または押出し加工フィルムもしくはシートを冷却する時に要求される温度は、例えばイソタクティックポリプロピレンの場合に要求される温度よりずっと低い。その結果として、生産速度がより速くなりかつエネルギーコストが高くなってしまふ。

【0012】加うるに、シンジオタクティックポリプロピレンは、例えばA.J. Lovinger他、"Morphology and Thermal Properties of Fully Syndiotactic Polypropylene", *Macromolecules*, 27, 6603-6611 (1994)などに記述されているように、多形現象を示すことが分かっている。X線回折データ、電子回折データおよびDSC

(「示差走査熱量計」) 曲線は全部、シンジオタクティックポリプロピレンの結晶構造は「a」および「b」結晶軸に沿って右回り螺旋を含み得ることを示しており、この場合、この種類の構造を「セルI」型と呼ぶ。「セルII」(即ち低融点形態)型構造物は、「a」結晶軸に沿ってアンチキラル(anti-chiral)螺旋を含みかつ「b」結晶軸に沿ってキラル螺旋を含む。「セルIII」(即ち高融点形態)型のシンジオタクティックポリプロピレン構造物は、「a」および「b」両方の結晶軸に沿ってアンチキラル螺旋を含む。DSC溶融ピークとX線および電子回折を相互に関連させることで、セルII(低融点形態)型構造はDSCで低い溶融ピークを示すことに相当する一方、セルIII(高融点形態)型の構造物はシンジオタクティックポリプロピレンの高融点ピークに相当することが分かる。ほとんど全てのケースで、核形成を受けさせておらず(non-nucleated)かつアニーリングを受けさせていない(non-annealed)シンジオタクティック

ポリプロピレンサンプルはDSCで2つの溶融ピークの

存在を示す。理論で範囲を限定するものでないが、セルII(低融点形態)型構造物は運動が制御されていて速い速度で生じるが、セルIII(高融点形態)型構造物は熱力学的により安定な構造物で、それが生成する速度はよりゆっくりであると考えている。上述した文献でLovingerはまたセルIII(高融点形態)型構造物は微細な亀裂を生じる傾向があることも示している。

【0013】最後に、一般的な加工用添加剤はシンジオタクティックポリプロピレンの結晶化温度および結晶化速度を向上させ得るばかりでなく、ある種の添加剤、例えばステアリン酸カルシウムなどは結晶化速度をずっと遅くする傾向がある。

【0014】このように、シンジオタクティックポリプロピレンに関連した従来技術では、進展があったにも拘らず、シンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度と結晶化温度を向上させる方法が必要とされている。

【0015】更に、シンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度および結晶化温度を向上させたシンジオタクティックポリプロピレンも本技術分野で必要とされている。

【0016】更にその上、向上したシンジオタクティックポリプロピレン結晶化速度および結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレンから作られた製品も本技術分野で必要とされている。

【0017】更にその上、シンジオタクティックポリプロピレンのセルII(低融点形態)含有量を高めてセルIII(高融点形態)含有量を低くする方法、そしてそのようなポリマー類およびそれから作られた製品も本技術分野で必要とされている。

【0018】図および請求の範囲を包含する本明細書を再吟味した時点で本技術分野における上記および他の必要性が本分野の技術者に明らかになるであろう。

【0019】【発明の要約】本発明の1つの目的は、シンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度と結晶化温度を向上させる方法を提供することにある。

【0020】本発明の別の目的は、シンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度および結晶化温度を向上させたシンジオタクティックポリプロピレンを提供することにある。

【0021】本発明の更に別の目的は、向上したシンジオタクティックポリプロピレン結晶化速度および結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレンから作られた製品を提供することにある。

【0022】本発明の更に別の目的は、シンジオタクティックポリプロピレンのセルII(低融点形態)含有量を高めてセルIII(高融点形態)含有量を低くする方法、そしてそのようなポリマー類およびそれから作られた製品を提供することにある。

【0023】図および請求の範囲を包含する本明細書を

(4)

特開平11-228707

5

6

再吟味した時点で本発明の上記および他の目的が本分野の技術者に明らかになるであろう。

【0024】シンジオタクティックポリプロピレンを処理する方法に、シンジオタクティックポリプロピレンをポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ピメリン酸 (pimelic acid)、ピメリン酸カルシウム (calcium pimelate) から成る群から選択される少なくとも1つに接触させる段階を含める。

【0025】本発明の別の態様に従い、ポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ピメリン酸、ピメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1つとシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物を提供する。

【0026】本発明の別の態様に従い、約67℃以上の結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物を提供する。

【0027】本発明の更に別の態様に従い、セル I I (低融点形態) 型構造のポリプロピレンをセル I I (低融点形態) 型構造のシンジオタクティックポリプロピレンとセル I I I (高融点形態) 型構造のシンジオタクティックポリプロピレンの全体重量を基準にして少なくとも25重量パーセント含むシンジオタクティックポリプロピレン組成物を提供する。

【0028】本発明の更に別の態様に従い、製品の成形を行う方法を提供する。この方法に、ポリテトラフルオロエチレン、NA-11、ピメリン酸、ピメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1つを含む添加剤とシンジオタクティックポリプロピレンを含有する混合物を上記シンジオタクティックポリプロピレンの溶融温度以上の温度に加熱することで溶融混合物を生じさせる段階を含める。この方法に、また、上記溶融混合物を所望形状に成形する段階も含める。この方法に、最後に、上記所望形状物を上記シンジオタクティックポリプロピレンの溶融温度より低い温度に冷却することを含める。

【0029】

【発明の詳細な記述】本発明の組成物にシンジオタクティックポリプロピレンとこのシンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度および結晶化温度を高める結晶化用添加剤を含める。

【0030】本発明で用いるシンジオタクティックポリプロピレンおよび上記シンジオタクティックポリプロピレンの製造方法はポリオレフィン技術分野の技術者によく知られている。適切なシンジオタクティックポリプロピレンの例およびその製造方法を米国特許第4, 892, 851号、5, 334, 677号および5, 476, 914号 (これらは全部引用することによって本明

細書に組み入れられる) に見ることができる。

【0031】本発明で用いるシンジオタクティックポリプロピレンに、好適には、*rr* ダイアッド分子が少なくとも70パーセントの立体規則性 (*rr* ダイアッドのパーセントで定義される如き) を含める。より好適には、本発明で用いるシンジオタクティックポリプロピレンに、*rr* ダイアッドが少なくとも80パーセント、より好適には *rr* ダイアッドが少なくとも83パーセント、更に好適には *rr* ダイアッドが少なくとも約90パーセントの立体規則性を含める。最も好適には、本発明で用いるシンジオタクティックポリプロピレンが実質的にシンジオタクティックの分子を含むようにする。

【0032】一般的には、本発明で用いる更に好適なシンジオタクティックポリプロピレンに *rr* ダイアッドが約83から約95パーセントの範囲、より好適には *rr* ダイアッドが約85から約95パーセントの範囲、最も好適には *rr* ダイアッドが約89から約95パーセントの範囲の立体規則性を含める。

【0033】本発明で用いるに有用なシンジオタクティックポリプロピレンを、一般的には、ポリプロピレンの所望最終使用に従い、添加剤との適合性そして加工条件およびそれに添加する他の任意ポリマー類との適合性で選択する。このシンジオタクティックポリプロピレンの分子量範囲の上限は、一般に、所望の取り扱い適合性で決定される。下限は、一般に、ブレンド物の所望最終使用で決定される。

【0034】非制限例として、本発明で利用できる適切なシンジオタクティックポリプロピレンは、一般に、数分子量が約30000から約150000の範囲で、重量平均分子量が約60000から350000の範囲で、融点が約95℃から約165℃の範囲で、かさ密度が約0.28から約0.55 g/ccの範囲で、ポリマー密度が約0.87から0.90 g/ccの範囲で、多分散性が約2から約5の範囲で、ダイアッドおよびペンタッドのパーセント値が70パーセント以上であるとして記述可能である。

【0035】本発明で用いるに有用な結晶化用添加剤には、ポリテトラフルオロエチレン (「PTFE」)、ピメリン酸、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、3, 4-ジメチルベンジリデンソルビトール、ピメリン酸カルシウムが含まれる。本発明の実施で用いるに適切な非制限市販品には、Milliken Chemicals から入手可能な Millad (商標) [3, 4-ジメチルベンジリデンソルビトール]、Dupont から入手可能な Teflon (商標) (PTFE)、そして旭電工業から入手可能な NA-11-uy (商標) [2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム] が含まれる。本発明の実施で用いるに好適な結晶化用添加剤には、ポリテトラフルオロエチレンおよ

7

びNA-11が含まれ、より好適な結晶化用添加剤はポリテトラフルオロエチレンである。

【0036】上記シンジオタクティックポリプロピレンにステアリン酸カルシウムが存在しているか或は存在させようとする場合には、このシンジオタクティックポリプロピレンにビメリン酸カルシウムまたはビメリン酸を添加するのが好適である。

【0037】上記結晶化用添加剤は上記シンジオタクティックポリプロピレンに重合中または重合後に添加可能である。好適には、上記シンジオタクティックポリプロピレンを押出し加工用ダイスに通して押出し加工する時に上記添加剤を添加する。

【0038】この結晶化用添加剤を一般に上記シンジオタクティックポリプロピレンの結晶化速度および結晶化温度を高くするに適切な量でそれに添加する。一般的には、結晶化用添加剤をポリプロピレン1,000,000部当たり約100から約10,000部の範囲で添加する。好適には、結晶化用添加剤をポリプロピレン1,000,000部当たり約500から約5,000部の範囲で添加し、より好適には、結晶化用添加剤をポリプロピレン1,000,000部当たり約800から約1,500部の範囲で添加する。

【0039】本発明の実施では、製品の粘着性を低くする目的でエチレンビスステアラミド(EBS)をシンジオタクティックポリプロピレンにこの上で考察した結晶化用添加剤の1種以上と一緒に添加してもよい。一般的には、EBSをポリプロピレン1,000,000部当たり約100から約3,000部の範囲で添加する。

【0040】本発明において、上記結晶化用添加剤で処理したシンジオタクティックポリプロピレンは、未処理のシンジオタクティックポリプロピレンに比較して向上した結晶化温度を有する。この処理したシンジオタクティックポリプロピレンの結晶化温度は、一般に約50℃から約120℃の範囲、好適には約60℃から約110℃の範囲、より好適には約65℃から約105℃の範囲である。

【0041】本発明に従って結晶化させたシンジオタクティックポリプロピレンは、また、従来技術のシンジオタクティックポリプロピレンに比較して、セルII(低融点形態)構造の含有量が高くなっていてセルIII(高融点形態)構造の含有量が低下している。

【0042】本発明で結晶化させたシンジオタクティックポリプロピレンは、一般に、セルII(低融点形態)型構造をセルII型構造とセルIII型構造の全体重量を基準にして約20重量パーセントから約100重量パーセントの範囲で含み、好適にはセルII(低融点形態)型構造を約25重量パーセントから約90重量パーセントの範囲で含み、より好適にはセルIII(高融点形態)型構造を約30重量パーセントから約80重量パーセントの範囲で含む。

(5)

特開平11-228707

8

【0043】本発明で結晶化させたシンジオタクティックポリプロピレンのセルII(低融点形態)型構造とセルIII(高融点形態)型構造の重量比は一般に約1:4から約1:0の範囲、好適には約1:3から約9:1の範囲、より好適には約3:7から約4:1の範囲である。

【0044】本発明のシンジオタクティックポリプロピレン組成物にまた本分野の技術者に知られる如き通常の材料を含めることも可能である。このような通常材料の非制限例には、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、抗酸化剤、発泡剤、結晶化助剤、染料、難燃剤、充填材、衝撃改良剤、離型剤、油、他のポリマー類、顔料、加工剤、補強材、安定剤、抗UV剤などが含まれる。

【0045】補強材の非制限例には高分子量の無機もしくは有機製品が含まれ、それらにはガラス繊維、アスベスト、ホウ素繊維、炭素およびグラファイト繊維、ホイスカ、石英およびシリカ繊維、そして合成有機繊維などが含まれる。

【0046】そのような通常の材料を用いる場合、それらを一般にブレンド物の約0.01から約50重量パーセントの範囲、好適にはブレンド物の約1から約25重量パーセントの範囲で存在させる。

【0047】

【実施例】以下に示す実施例は本発明の選択した態様を単に説明する目的で示すものであり、請求の範囲の範囲を制限するものでない。

【0048】基礎ポリマー類

ポリマーs PP-1は、多分散性が2.5でD^{*}が2.01でMwおよびMnがそれぞれ132300および52800(最も近い材料の)でフラフメルトフロー率(fluff melt flow rate)(MFR)が4.00g/10分でキシレン可溶物量が2.9%のシンジオタクティックポリプロピレンであり、これの立体規則性データは下記の通りである: mmmm, 3.07; mmmr, 0.51; rmmr, 2.46; mrrr, 4.68; mrrx, 3.51; rrrm, 1.68; rrrr, 76.02; rrrm, 7.7; mrrm, 9.37。

【0049】このフラフ[これにはIrganox(商標)1076(Ciba-Geigyのオクタデシル3,5,ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)が50ppm入っている]を、表Iおよび表IIに従って、抗酸化剤パッケージ[これにはIrganox(商標)1010(Ciba-Geigyのテトラキス-(メチレン[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート]メタン)]が1000ppmとIrgafos(商標)168(Ciba-Geigyのトリス-(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト)が500ppm入っている]に加えて所望の結晶化用添加剤(類)と一緒にエチレンビスステアラミドの添加有り無しで配合した。この配合したフラフを徹底的に振とうした後、Rand Castleミクロ押

(5)

特開平11-228707

9

10

出し加工機でストランドに押し出し加工した。このストランドを室温に冷却した後、実験室のペレタイザーを用いてペレット状にした。押し出し加工条件は下記の通りであった：ゾーン1、370° F、ゾーン2、415° F、ゾーン3、435° Fおよびゾーン4（ダイ）、455° F。一般的には、16.4 rpmのスクリー速度を用いた。各配合量を約200グラムにした。

【0050】結果を以下の表1および11に示す。

【0051】ポリマーsPP-3は、rrrrr含有量が91%でTcが91.8°CでTmが143.4°Cおよび138.7°Cの高度にシンジオタクティックのポリプロ

* ビレンである。立体規則性のデータは下記の通りである：

mmmm, 0.0; mmrr, 0.0; rmmr, 1.39; rrrr, 2.41; mrrr, 0.90; rrrr, 0.87; rrrr, 91.1; rrrr, 2.92; mrrr, 0.40。

【0052】ゾーン3の温度を425度Fにし、ゾーン4の温度を440度Fにしそしてスクリー速度を12 rpmにする以外はこの上の実施例1に記述したのと同様にしてポリマーの加工を行った。

【0053】結果を以下の表1に示す。

【0054】

【表1】

表1
シンジオタクティックポリプロピレンをいろいろな添加剤と一緒に熔融ブレンドした時の熔融特性および結晶化特性

配合	Tm, °C (注1)	6Mfm, %	オンセット °C	T ₀ ビーク°C (注2)	ΔH(C ₀), %	オンセット °C	正融点差の % (即ちセル 11の%) (注3)
sPP-1 (未安定化アクリル)	136.0	37.41	102.9	99.1	12.78	76.5	
sPP-1 標準 AO (500ppm I-1010 + 1000ppm I-168)	128.2	37.71	118.14	97.24	29.17	74.38	40
sPP-1 + AO + 1000ppm ステアリン酸 C a	127.6	35.99	121.0	95.9	29.58	72.7	
sPP-1 + AO + 500ppm ステアリン酸 C a	127.9	38.99	117.6	95.9	32.01	73.8	25
sPP-1 + AO + 1000ppm ステアリン酸 C a	128.1	38.74	122.3	98.6	30.31	75.3	
sPP-1 + AO + 1500ppm ステアリン酸 C a	127.4	37.2	117.4	95.2	29.8	72.9	
sPP-1 + AO + 500ppm ビニリン酸 C a	128.7	37.38	122.5	98.5	30.68	71.3	34
sPP-1 AO + 1000ppm ビニリン酸	129.5	35.02	122.7	92.2	29.55	71.1	40
sPP-1 + AO + 1000ppm NA-11	129.2	36.07	111.2	92.2	29.86	79.7	47
sPP-1 + AO + 1000ppm EDS	129.9	38.91	94.2	94.6	24.89	77.2	
sPP-1 + AO + 1000ppm 4-toluid 5988	128.4	37.43	92.6	90.0	28.09	74.9	
sPP-1 + AO + 1000ppm KM 1390	127.5	38.58	129.6	94.6	29.24	74.0	
sPP-1 + AO + 1000ppm PTFE		40	112.3	94.0	30.02	80.4	49
sPP-1 + AO + 1000ppm PTFE	143.3	52.42	136.8	95.8	44.73	95.4	63
sPP-1 + AO + 1000ppm NA-11	143.4	54.99	137.8	96.2	46.81	100	66

【0055】

【表2】

50

IPP-3 ペレット + AD	167.4	54.04	135.1	91.8	43.57	96.8	58
-----------------	-------	-------	-------	------	-------	------	----

注 1 : DSC (示差走査熱量計) で見られるように熔融ピークの値がより高いことを表す。

注 2 : DSC で測定した時の結晶化ピーク温度

注 3 : 溶解していない部分を共通のベースラインに補外することで DSC で示される 2 つ

の熔融ピークを三角法で決定した。三角形領域を切り取って重量を測定した。低融点形態の重量を両三角形領域の重量の合計で割りそしてその結果として得られた数値に 100 を掛けた。

(7)

特開平 11-228707

12

[0056]

[表 3]

10

20

30

表 11

シンジオタクティックポリプロピレンをいろいろな添加剤組み合わせと一緒に
熔融ブレンドした時の熔融特性および結晶化特性

配 合	T _{m2} , °C (注 1)	ΔH _m , J/g	オンセット °C	T _g ピーク °C (注 2)	ΔH(T _g), J/g	オンセット °C
sPP-1 (未安定化フラフ)	126.0	37.41	102.5	69.1	12.78	78.3
sPP-1 標準 AO (500ppm 1-1019 + 1000ppm 1-164)	128.2	37.71	118.1	67.2	29.17	74.4
sPP-1 + AO + 500ppm ビメリン酸 + 500ppm ステアリン酸 C a	127.8	40.01	122.1	70.3	30.39	75.4
sPP-1 + AO + 500ppm EBS + 500ppm ステアリン酸 C a	128.1	37.91	117.7	65.3	28.81	72.6
sPP-1 + AO + 1500ppm ビメリン酸 + 1500ppm	128.6	38.72	111.8	71.7	29.66	75.9
sPP-1 + AO + 1500ppm ビメリン酸 + 1500ppm ステアリン酸重合	128.3	38.7	111.7	72.0	29.72	76.2
sPP-1 + AO + 500ppm NA-11 + 1000ppm EBS	129.6	40.25	124.2	71.2	28.94	76.2
sPP-1 + AO + 1000ppm NA-11 + 1000ppm EBS	128.3	37.57	122.0	70.9	30.79	76.5
sPP-1 + AO + 1000ppm PTFE + 1000ppm EBS	130.6	38.075	113.4	74.2	28.15	79.7
sPP-1 + AO + 500ppm NA-11 + 1000ppm ビメリン酸	128.3	39.13	121.1	69.5	30.69	74.7

注 1 : DSC (示差走査熱量計) で見られるように熔融ピークの値がより高いことを表す。

注 2 : DSC で測定した時の結晶化ピーク温度

【0057】本発明の説明的態様を詳細に記述してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱することのない他のいろいろな修飾形が本分野の技術者に明らかになりそして容易に成され得ると理解されるべきである。従って、本明細書に添付する請求の範囲の範囲を本明細書に挙げた実施例および説明に限定することを意図するものでなく、むしろ本請求の範囲は本発明に属する特許を受け得る新規性を有する特徴全部を包含するとして解釈されるべきであり、そのような特徴には、本発明が関係する技術分野の技術者がその相当物として取り扱うであろう特徴全部が含まれる。

【0058】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0059】1. シンジオタクティックポリプロピレンを処理する方法であって、シンジオタクティックポリプロピレンをポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1種の添加剤に接触させる段階を含む方法。

【0060】2. 該添加剤を該シンジオタクティックポリプロピレン1, 000, 000部当たり約100部から約10, 000部の範囲で含める第1項記載の方

法。

【0061】3. 該添加剤に更にエチレンビスステアラミドを含める第1項記載の方法。

【0062】4. 該添加剤をポリテトラフルオロエチレンおよび2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウムの中から選択する第1項記載の方法。

【0063】5. 該添加剤を該シンジオタクティックポリプロピレン1, 000, 000部当たり約800部から約1500部の範囲で含める第4項記載の方法。

【0064】6. ポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1種の添加剤とシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物。

【0065】7. 該添加剤が該シンジオタクティックポリプロピレン1, 000, 000部当たり約100部から約10, 000部の範囲を構成する第6項記載の組成物。

【0066】8. 該添加剤が更にエチレンビスステアラミドを含む第1項記載の組成物。

【0067】9. 該添加剤がポリテトラフルオロエチ

(9)

特開平11-228707

15

レンおよび2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウムの中から選択される第1項記載の組成物。

【0068】10. 該添加剤が該シンジオタクティックポリプロピレン1, 000, 000部当たり約800部から約1500部の範囲を構成する第9項記載の組成物。

【0069】11. 約50℃から約120℃の範囲の結晶化温度を有するシンジオタクティックポリプロピレンを含む組成物。

【0070】12. セルI型構造のポリプロピレンをセルI型構造のシンジオタクティックポリプロピレンとセルIII型構造のシンジオタクティックポリプロピレンの全体重量を基準にして約20から約100重量パーセントの範囲で含むシンジオタクティックポリプロピレン組成物。

【0071】13. 製品の成形を行う方法であって、
(a) ポリテトラフルオロエチレン、2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、ビメリン酸およびビメリン酸カルシウムから成る群から選択される少なくとも1つを含む添加剤とシンジオタクティックポリプロピレンを含有する混合物を該シンジオタクティックポリプロピレンの溶融温度以上の温度に加熱することによって溶融混合物を生じさせ、(b)

この溶融混合物を所望形状に成形し、そして(c) この所望形状物を該シンジオタクティックポリプロピレンの溶融温度より低い温度に冷却する、段階を含む方法。

【0072】14. 該添加剤を該シンジオタクティック

16

* クポリプロピレン1, 000, 000部当たり約500部から約5, 000部の範囲で含める第13項記載の方法。

【0073】15. 該添加剤に更にエチレンビスステアラミドを含める第13項記載の方法。

【0074】16. 該添加剤をポリテトラフルオロエチレンおよび2, 2-メチレン-ビス-(4, 6, ジ-1-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウムの中から選択する第13項記載の方法。

10 【0075】17. 該添加剤を該シンジオタクティックポリプロピレン1, 000, 000部当たり約800部から約1500部の範囲で含める第16項記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】ステアリン酸カルシウム塩を添加したsPP-1とビメリン酸カルシウム塩を添加したsPP-1の溶融挙動比較を示すDSCグラフである。

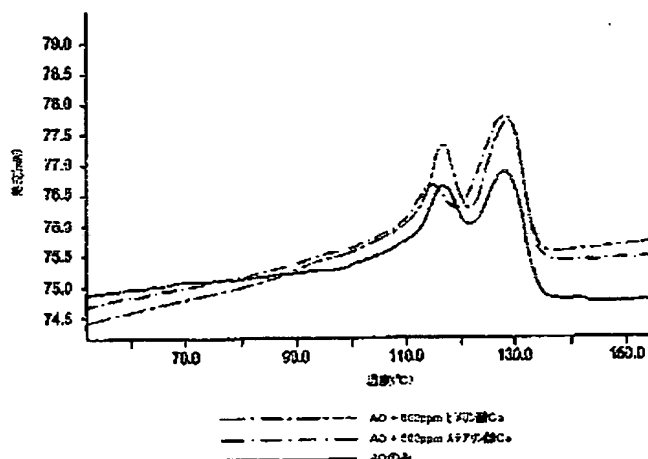
【図2】PTFE添加sPP-1とNA-11添加sPP-1とビメリン酸添加sPP-1の溶融挙動比較を示すDSCグラフである。

【図3】PTFE添加sPP-3とNA-11添加sPP-3の溶融挙動比較を示すDSCグラフである。

【図4】単一の核形成剤(nucleator)が有する核形成能力を溶融状態から結晶化したsPP含有パーセントを時間の関数として測定した時の比較を示すグラフである。

【図5】二成分核形成剤系が有する核形成能力を溶融状態から結晶化したsPP含有パーセントを時間の関数として測定した時の比較を示すグラフである。

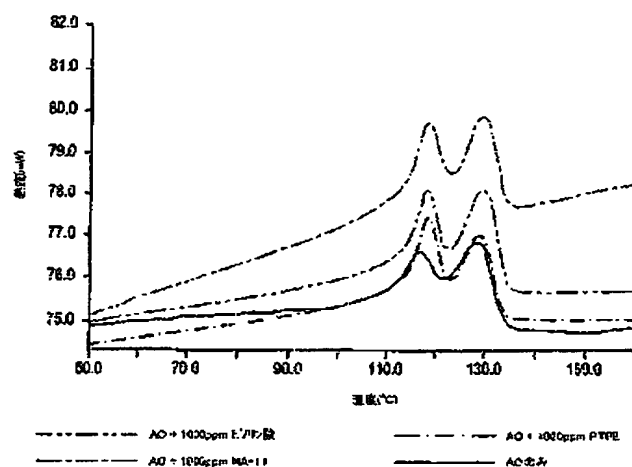
【図1】



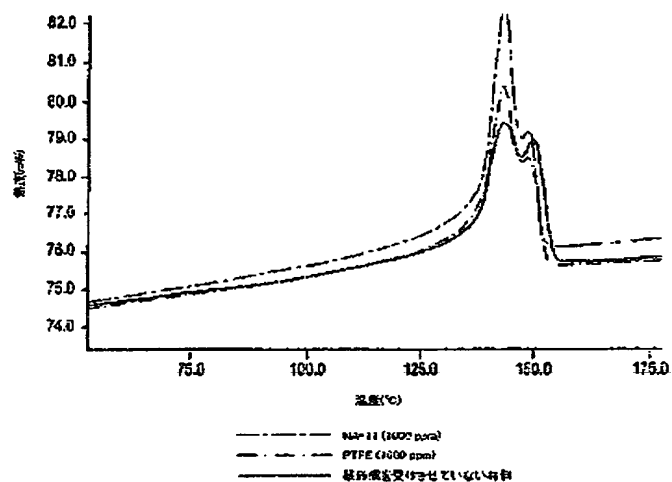
(10)

特開平11-228707

【図2】



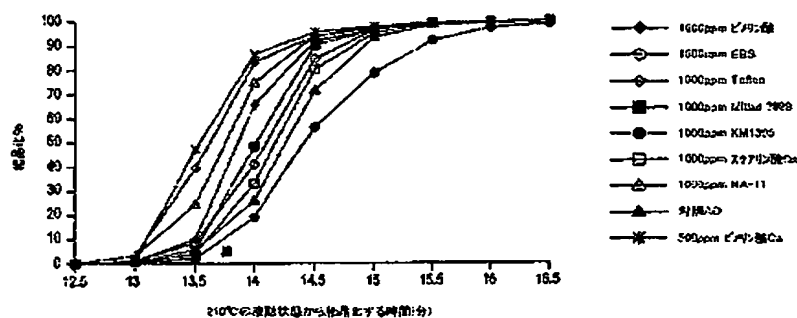
【図3】



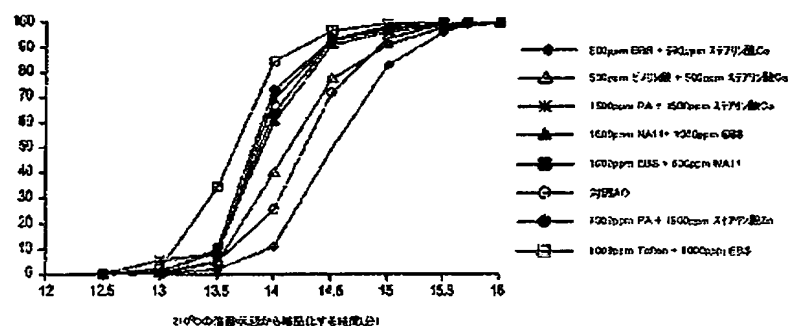
(11)

特開平11-228707

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 セヒユン・キム

アメリカ合衆国ウエストバージニア州
26101バーカーズバーグ・ナンバー8ケ
イ・サードストリート201

* (72)発明者 エドワード・エス・シヤムシヨウム

アメリカ合衆国テキサス州77059ヒュース
トン・ロブローリーベイコート17110

(54)【発明の名称】 シンジオタクティックポリプロピレンsPPが向上したTcを持つように結晶化速度と結晶化温度を向上させる方法、それから作られた製品、sPPを含むセル！I型構造物の量が増えるようにsPP中のセル！I型構造含有量を高くする方法、それから作られた製品

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.